

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003258

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F290/06
// C04B103:40

(21)Application number : 2000-186309

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 21.06.2000

(72)Inventor : SHIBA DAISUKE
SATO HARUYUKI
KONO YOSHINAO
TSUJI AKITOSHI
SHIMODA MASARO

(54) CEMENT DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To offer a cement dispersing agent, useful for various concrete production conditions, showing the effect of decreasing the viscosity of a cement composition especially in low W/C, or the like.

SOLUTION: The cement dispersing agent which contains a copolymer mixture (A) obtained by copolymerizing a specific monomer (A1) of the ethylene unsaturated carboxylic acid derivative or the like having a polyoxyalkylene group and a specific monomer (A2) of (meth)acrylic acid or the like and by giving a change of the mol ratio (A1)/(A2) at least 1 time in the middle of the reaction, and also contains a copolymer mixture (B) obtained by copolymerizing a specific monomer (B1) of a ethylene unsaturated carbonyl derivative or the like having a polyoxyalkylene group and the specific monomer (B2) of (meth)acrylic acid or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3717758

[Date of registration] 09.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3258

(P2002-3258A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F 4 J 0 2 7
			A
			E
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	
// C 0 4 B 103: 40		C 0 4 B 103: 40	
		審査請求 未請求 請求項の数4	O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-186309 (P2000-186309)

(22) 出願日 平成12年6月21日 (2000.6.21)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 柴 大介

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 佐藤 治之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 肇 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤

(57) 【要約】

【課題】 多様なコンクリート製造条件に対して、汎用性を有しながら、特に低W/Cでのセメント組成物の粘性を低減できる等の効果を示すセメント分散剤を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(A1)と(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(A2)とを共重合させて得られ、前記モル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物(A)、及び、ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(B1)と(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(B2)とを共重合させて得られた共重合体(B)を含有するセメント分散剤。

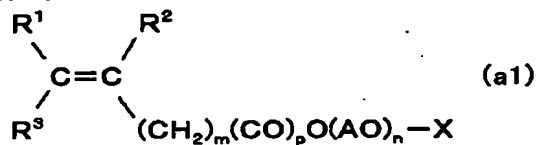
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(a1)で表される単量体の少なくとも1種(A1)と下記的一般式(a2)で表される単量体の少なくとも1種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物(A)と、

下記的一般式(b1)で表される単量体の少なくとも1種(B1)と、下記的一般式(b2-1)で表される単量体及び下記一般式(b2-2)で表される単量体から選ばれる少なくとも1種(B2)とを共重合させて得られる共重合体(B)とを含有するセメント分散剤。

【化1】



(式中、

R¹, R²: 水素原子又はメチル基

m: 0~2の数

R³: 水素原子又は-COO(AO)_nX

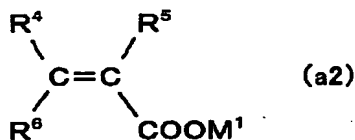
p: 0又は1の数

AO: 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n: 2~300の数

X: 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。)

【化2】



(式中、

R⁴~R⁶: 水素原子、メチル基又は(CH₂)_mCOOM¹であり、(CH₂)_mCOOM¹はCOOM¹又は他の(CH₂)_mCOOM¹と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基のM¹, M¹は存在しない。

M¹, M¹: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m1: 0~2の数

を表す。)

【化3】

2



(式中、

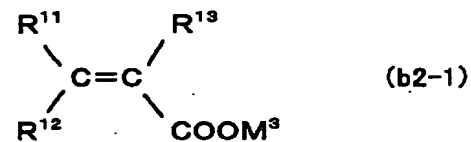
R⁷, R⁸: 水素原子又はメチル基R⁹: 炭素数2~3のアルキレン基R¹⁰: 水素原子又は炭素数1~3のアルキル基

q: 0~2の数

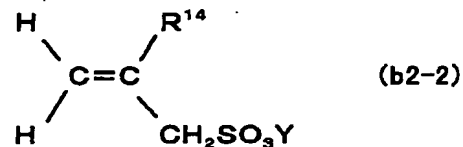
r: 1以上50未満の数

を表す。)

【化4】



20



(式中、

30 R¹¹~R¹³: 水素原子、メチル基又は(CH₂)_sCOOM³であり、(CH₂)_sCOOM³はCOOM³又は他の(CH₂)_sCOOM³と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基のM³, M³は存在しない。

R¹⁴: 水素原子又はメチル基

M³, M³, Y: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

s: 0~2の数

を表す。)

40 【請求項2】 共重合体混合物(A)を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比(X₁)が1~30(重量%)の範囲にある請求項1記載のセメント分散剤。

【請求項3】 共重合体(B)を製造するための全単量体に対する単量体(B2)の平均重量比(Y₁)が1~30(重量%)の範囲にある請求項1又は2記載のセメント分散剤。

【請求項4】 共重合体(B)の共重合体混合物(A)と共重合体(B)の合計に対する重量比が0超50未満(重量%)

50 であるか、又は共重合体混合物(A)の共重合体混合物(A)

と共重合体(B)の合計に対する重量比が0超50未満(重量%)である請求項1~3の何れか1項記載のセメント分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】セメント分散剤として、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体とから製造された共重合体が知られている。

【0003】この種の共重合体においては、アルキレンオキシド(以下AOという)の付加モル数(以下、nで表す)やモノマー比を変化させることで、特徴的な性能を付与することが可能であることが開示されている(特開昭58-74552号、特開平8-12396号、特開平7-247150号等)。しかし、これらは単独で使用する、配合条件が多岐に渡り、年間を通じて広い範囲で温度が変動する実際のコンクリート製造条件に対して、極めて汎用性が低い。

【0004】そこで、汎用性を広げるために、異なる2種以上の共重合体を配合して、相互の欠点を補い合うことが提案されている。例えば、特開平9-40446号には、nが100~300と1~30の単量体を共重合した共重合体を混合したものが開示されている。しかし、併用する共重合体の単量体重量比が互いに接近していると、汎用性の広がり小さく、逆に単量体重量比があまり離れたものを選択すると、相互の欠点が補えない領域が生じるため、性能が不十分な領域が生じる。

【0005】更に、本発明者らは、より高い分散性と流れ性を有するセメント分散剤として、特定2種の単量体を共重合させて得られた共重合体混合物であって、単量体モル比が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物を使用することを提案した(特願平11-361108号)。この分散剤は、異なる共重合体を配合する場合に比べ大量生産するには効率的で安価である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、多様なコンクリート製造条件に対して、汎用性を有しながら、特に低いW/C領域においてセメント組成物の粘性を低減できる分散剤、或いは、特に低いW/C領域においてセメント組成物の低粘性の発現性を損なうことなく、分散性とセメント組成物の硬化後の強度を向上できるセメント分散剤を提供することである。

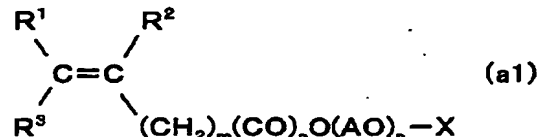
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の一般式(a1)で表される単量体の少なくとも1種(A1)と下記の一般式(a2)で表される単量体の少なくとも1種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比

(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物(A)と、下記の一般式(b1)で表される単量体の少なくとも1種(B1)と、下記の一般式(b2-1)で表される単量体及び下記一般式(b2-2)で表される単量体から選ばれる少なくとも1種(B2)とを共重合させて得られる共重合体(B)とを含有するセメント分散剤に関する。

【0008】

【化5】



【0009】(式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

m: 0~2の数

R^3 : 水素原子又は $-COO(AO)_nX$

p: 0又は1の数

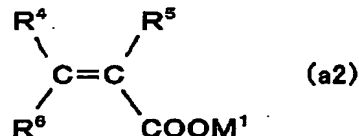
AO: 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシシチレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基

n: 2~300の数

X: 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0010】

【化6】



【0011】(式中、

$R^4 \sim R^6$: 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_mCOOM^1$ であり、 $(CH_2)_mCOOM^1$ は $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_mCOOM^1$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1, M^1 は存在しない。

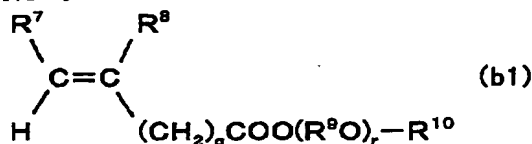
M^1, M^1 : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m1: 0~2の数

を表す。)

【0012】

【化7】



【0013】(式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

R^3 : 炭素数2~3のアルキレン基

R^4 : 水素原子又は炭素数1~3のアルキル基

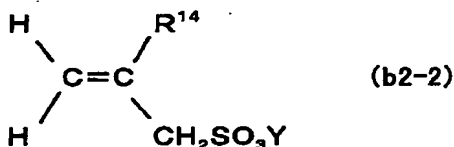
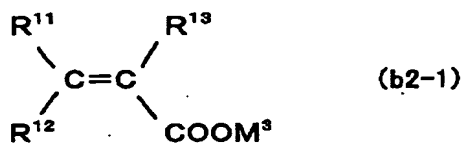
q : 0~2の数

r : 1以上50未満の数

を表す。)

【0014】

【化8】



【0015】(式中、

$R^1 \sim R^3$: 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_s$ 、 $COOM^4$ であり、 $(CH_2)_s$ 、 $COOM^4$ は $COOM^4$ 又は他の $(CH_2)_s$ 、 $COOM^4$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^4 、 M^4 は存在しない。

R^4 : 水素原子又はメチル基

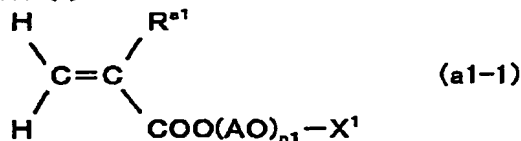
M^4, M^4, Y : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

s : 0~2の数

を表す。)

【0016】

【発明の実施の形態】〔共重合体混合物(A)〕共重合体 *



【0022】(式中、

R^1 : 水素原子又はメチル基

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシステレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基
 n_1 : 12~300の数

X^1 : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

* 混合物(A)の製造に用いられる一般式(a1)で表される単

量体(A1)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が好ましく用いられ、 R_0 は水素原子が好ましく、 p は1が、 m は0が好ましい。より好ましくはアルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。

【0017】一般式(a1)で表される単量体(A1)のAO付加モル数 n は小さくなると硬化速度、分散性、粘性が低減される傾向にあり、 n が大きくなるとこれらは増加する傾向にある。従って、目的とする性能に合わせて n を選べばよい。

20 【0018】例えば、コンクリートの初期強度発現性を重視する場合は、 $80 \leq n$ であることが好ましく、より好ましくは $90 \leq n$ 、さらに好ましくは $100 \leq n$ 、最も好ましくは $110 \leq n$ であることである。また、 $300 < n$ では、分散性が低下し、製造の際の重合性も低下するので、より好ましくは $n \leq 200$ 、さらに好ましくは $n \leq 150$ 、特に好ましくは $n \leq 130$ である。

【0019】コンクリートの粘性低減を重視する場合は、 $2 \leq n \leq 100$ が好ましく、より好ましくは $5 \leq n \leq 80$ 、さらに好ましくは $5 \leq n \leq 50$ 、最も好ましくは $5 \leq n \leq 30$ である。

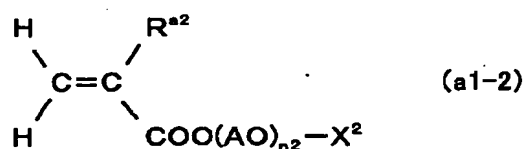
30 【0020】初期強度発現性と粘性低減を併せ持つことが必要な場合、 n の大きなものと小さなものとを共重合することが好ましく、特に単量体(A1)として、下記一般式(a1-1)で表される単量体(A1-1)及び下記一般式(a1-2)で表される単量体(A1-2)とを併用することが好ましい。

【0021】

【化9】

【0023】

【化10】



【0024】(式中、

R^1 : 水素原子又はメチル基

$A0$: 炭素数2～4のオキシアリレン基又はオキシステレン基、好ましくは炭素数2～3のオキシアリレン基

n_2 : 2～290の数(ただし、一般式(a1-1)中の n_1 との関係は、 $n_1 > n_2$ 且つ $(n_1 - n_2) \geq 10$ 、好ましくは ≥ 30 、更に好ましくは ≥ 50 である。)

x : 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【0025】この場合、両者の平均重量比は、好ましくは $(A1-1)/(A1-2) = 0.1 \sim 8$ 、より好ましくは $0.2 \sim 2$ 、特に好ましくは $0.4 \sim 2$ の範囲にあることである。なお、この平均重量比は、反応に用いる全単量体の重量比の平均である。

【0026】また、単量体(A1-1)、(A1-2)と、(A2)との反応モル比 $[(A1-1) + (A1-2)]/(A2)$ は、好ましくは、変化前後の該モル比の少なくとも何れかが $0.02 \sim 4$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 2.5$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 2$ の範囲にあることである。最も好ましくは、変化前後の該モル比が共に、これらの範囲にあることである。

【0027】このような条件の下で、 $12 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 \leq 290$ 、 $n_2 + 10 \leq n_1$ であることが好ましく、より好ましくは $n_2 + 30 \leq n_1$ 、さらに好ましくは $n_2 + 50 \leq n_1$ であれば、両者の性能が顕著に発現する。さらに好ましくは $80 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 50$ 、より好ましくは $100 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 30$ 、特に好ましくは $110 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 10$ から n_1 、 n_2 を選ぶことである。

【0028】また、共重合体混合物(A)の製造に用いられる一般式(a2)で表される単量体(A2)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2～8)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0029】共重合体混合物(A)は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物(A)を含有するが、これらのモル比 $(A1)/(A2)$ は反応途中において少なくとも1回変化されている。そして、本発明では、共重合体混合物(A)を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比 (X_2) と異なる平均重量比 (X_{21}) により得られた共重合体混合物(A')を併用することが好ましい。すなわち、共重合体混合物(A')は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物であつ

て、これらのモル比 $(A1)/(A2)$ は反応途中において少なくとも1回変化されており、該共重合体混合物(A')を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比 (X_{21}) が、共重合体混合物(A)の平均重量比 (X_2) とは異なるものである。平均重量比は、 $[\text{単量体(A2)の合計量}/\text{全単量体量}] \times 100$ (重量%)で表され、それぞれ $1 \sim 30$ (重量%)の範囲にあることが好ましい。なお、以下この平均重量比を「(A2)平均重量比」という場合もある。また、この平均重量比 (X_2) 、 (X_{21}) は、少なくとも 1.0 (重量%)、更に少なくとも 2.0 (重量%)、特に少なくとも 3.0 (重量%)相違することが好ましい。なお、共重合体混合物(A)と(A')とで、製造に用いる単量体(A1)、(A2)の種類が異なっているとしても、本発明では平均重量比 (X_2) 、 (X_{21}) が異なっていればよいが、単量体(A1)、(A2)として同一の種類のものを用いるのが好ましい。

【0030】本発明では、共重合体混合物(A)の平均重量比 (X_2) が、 $1 \sim 30$ 重量%、更に $7 \sim 20$ 重量%、特に $8 \sim 16$ 重量%であることが好ましい。そして、この共重合体混合物(A)を主剤として、配合系を組み立てると、各性能のバランスのよいコンクリート減水剤を得られる。

【0031】本発明においては、共重合体混合物(A')として、(A2)平均重量比の異なる複数の単量体混合物からそれぞれ得られた複数の共重合体を用いることができる。実面的な面から、(A2)平均重量比の異なる $1 \sim 3$ つの単量体混合物からそれぞれ得られた $1 \sim 3$ つの共重合体混合物を用いるのが好ましい。共重合体(A')として1つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で2つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物 (A_1) 、 (A_{11}) とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ (X_1) 、 (X_{11}) とすると、

$$5 \leq (X_1) < 8 \text{ (重量\%)} \quad 30$$

$$8 \leq (X_{11}) \leq 16$$

であることが好ましい。また、共重合体混合物(A')として2つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で3つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物 (A_1) 、 (A_{11}) 、 (A_{111}) とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ (X_1) 、 (X_{11}) 、 (X_{111}) とすると、

$$5 \leq (X_1) < 8 \text{ (重量\%)} \quad 40$$

$$8 \leq (X_{11}) \leq 16 \text{ (重量\%)} \quad 40$$

$$16 < (X_{111}) \leq 30 \text{ (重量\%)} \quad 40$$

であることが好ましい。

【0032】(A2)平均重量比が異なる共重合体混合物が多数存在することで広い範囲のW/Cとコンクリート温度で良好な分散性と分散保持性が発現する。特に長時間にわたる分散保持性が安定になる。その結果、W/Cの変動や温度の変動にも十分対応できるセメント分散剤となる。

【0033】上記の通り、本発明のセメント分散剤は、

上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは(A1)/(A2)=0.02~4の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物(A)、好ましくは更に(A')を含有するが、何れにおいても、これらのモル比(A1)/(A2)は反応途中において少なくとも1回変化されている。該モル比の変化は、増加、減少、それらの組み合わせの何れでもよい。該モル比を段階的ないし断続的に変化させる場合は、変化の回数は1~10回、特に1~5回が好ましい。また、該モル比を連続的に変化させる場合は直線的な変化、指数関数的な変化、その他の変化の何れでもよいが、変化の度合いは1分あたり0.0001から0.2、更に0.0005から0.1、特に0.001から0.05が好ましい。また、該モル比は、変化前後のモル比(A1)/(A2)の少なくとも何れかが0.02~4の範囲にあることが好ましく、特に変化前後のモル比(A1)/(A2)が共に0.02~4の範囲にあることが好ましい。また、前記したようにモル比の変化は種々の態様があるが、何れの場合も、全共重合反応における該モル比(A1)/(A2)の最大値と最小値の差が、少なくとも0.05、特に0.05~2.5の範囲にあることが好ましい。

【0034】かかる共重合体混合物は、(A1)/(A2)モル比を少なくとも1回変化させて重合する工程を有する製造方法により得られるが、具体的には、単量体(A1)の水溶液の滴下開始と同時に、単量体(A2)の滴下を開始し、それぞれのモル比が、所定範囲となるように滴下流量(重量部/分)を変化させて所定時間滴下する方法が挙げられる。この方法では、単量体(A1)/(A2)モル比の変化量(最大値と最小値の差)は、0.05~2.5が好ましく、より好ましくは0.1~2である。この方法のように反応途中で一回でもモル比を変化させることで得られた共重合体混合物は、一定の(A1)/(A2)モル比で反応させて得られる共重合体より(A1)/(A2)モル比の分布が広い多数の共重合体の混合物であると推測される。

【0035】なお、単量体の総重量の30%以上、特に50~100%を上記のように滴下流量を変化させて製造することが好ましい。

【0036】重合反応は溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0037】共重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、単量体(A1)、単量体(A2)及び他の単量体の合計に対して0.05~50モル%が好

ましい。

【0038】共重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。共重合反応の反応温度は、0~120℃が好ましい。

【0039】得られたポリカルボン酸系重合体は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0040】上記の製造方法により得られるポリカルボン酸系重合体は、酸型のままでもセメント用分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~8)アミン等を挙げることができる。(メタ)アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。

【0041】なお、上記の製造方法により得られるポリカルボン酸系重合体の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWXL + G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル=7/3(体積比)〕は、セメント用分散剤として十分な分散性を得るため、10,000~200,000が好ましく、20,000~100,000が特に好ましい。

【0042】なお、更に、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル(水酸基を有していてもよい炭素数1~12のもの)エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量%以下、更に30重量%以下の比率で使用できるが、0重量%が好ましい。

【0043】〔共重合体(B)〕共重合体(B)の製造に用いられる前記一般式(b1)で表される単量体としては、前記単量体(A1)で例示したものが挙げられる。なお、一般式(b1)中のR'は水素原子が好ましく、qは0が好ましい。

【0044】また、一般式(b2-1)で表される単量体としては、前記単量体(A2)で例示したものが挙げられる。

【0045】また、一般式(b2-2)で表される単量体としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸及びこれらの塩等が挙げられる。塩は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アンモニウム塩が好ましい。

10

20

30

40

50

【0046】共重合体(B)は、例えば反応容器に水を仕込み昇温し、その中で単量体(B1)と単量体(B2)とを連鎖移動剤等の存在下、モル比及び重量比を一定として反応させ、熟成後、中和することにより製造することができる。

【0047】共重合体(B)がセメント分散剤として機能するには、該共重合体を製造するための全単量体に対する単量体(B2)の平均重量比(γ_1)が1~50(重量%)、更に5~30(重量%)、特に10~30(重量%)であることが好ましい。平均重量比は、〔単量体(B2)の合計量/全単量体量〕×100(重量%)で表される。なお、以下この平均重量比を「(B2)平均重量比」という場合もある。共重合体(B)の汎用性をより広くするには、該共重合体(B)の(B2)平均重量比とは異なる平均重量比(γ_{11})により製造された共重合体(B')を併用することが好ましい。すなわち、本発明においては、共重合体(B)として、(B2)平均重量比の異なる複数の単量体混合物からそれぞれ得られた複数の共重合体(B')を用いることができる。特に全部で2つの共重合体を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体(B_1)、(B_{11})とし、これらの(B2)平均重量比をそれぞれ(γ_1)、(γ_{11})とすると、

$$2 \leq (\gamma_1) < 5 \text{ (重量\%)}$$

$$5 \leq (\gamma_{11}) \leq 15 \text{ (重量\%)、更に } 5 \leq (\gamma_{11}) \leq 10 \text{ (重量\%)}$$

であることが好ましい。

【0048】共重合体(B)及び(B')は、平均重量比(γ_1)と(γ_{11})とが2以上異なるように選択することが好ましい。なお、共重合体(B)と(B')とで、製造に用いる単量体(B1)、(B2)の種類が異なっても同一であってもよいが、同一の種類のものを用いるのが好ましい。

【0049】また、共重合体(B)が、低W/Cにおいて優れたセメント組成物の粘性低減効果を発現するために、一般式(b1)中のrは1以上50未満の数であり、好ましくは5以上40以下の数、より好ましくは5以上30以下の数である。

【0050】〔セメント分散剤〕本発明のセメント分散剤は、上記共重合体混合物(A)〔以下(A)成分という〕と共重合体(B)〔以下(B)成分という〕とを任意の比率で併用でき、要求特性によっていずれを主剤とするかを決めればよい。

【0051】(A)成分は、コンクリートの多様な製造条件に対して汎用性が高いという特徴があるが、これに(B)成分を配合することで、より低いW/Cのセメント組成物の粘性が低減でき、ポンプ圧送性に対する汎用性が拡大する。また、(B)成分に(A)成分を配合することで、配合系全体の分散性や材料分離抵抗性が向上し、より低温でのセメント組成物の混練性を改善したり、振動下での充填性を安定にしたりすることができる。

【0052】従って、これらを勘案して(A)成分と(B)成分の併用割合や種類を決めればよく、その一例を挙げれば

ば次の通りである。

【0053】(1) 共重合体混合物(A)を主剤とする場合

共重合体混合物(A)を主剤とする場合、すなわち、共重合体(B)の共重合体混合物(A)と共重合体(B)の合計に対する重量比〔(B)/[(A)+(B)]〕×100が0超50未満(重量%)、好ましくは0超30以下(重量%)、より好ましくは0超20以下(重量%)である場合は、(A)成分の特長を汎用性広く発現させるためには、平均重量比(γ_1)は前記した範囲を満たすことが好ましい。

【0054】(2) 共重合体(B)を主剤とする場合
共重合体(B)を主剤とする場合、すなわち、共重合体混合物(A)の共重合体混合物(A)と共重合体(B)の合計に対する重量比〔(A)/[(A)+(B)]〕×100が0超50未満(重量%)、好ましくは0超30以下(重量%)、より好ましくは0超20以下(重量%)である場合は、(B)成分の特長を汎用性広く発現させるためには、(B2)平均重量比(γ)は前記した範囲を満たすことが好ましい。

【0055】本発明のセメント分散剤には、前記一般式(b1)中のrが50以上300以下の数である単量体の少なくとも1種(C1)と、前記一般式(b2-1)で表される単量体及び前記一般式(b2-2)で表される単量体から選ばれる少なくとも1種(B2)〔以下便宜的に単量体(C2)という〕とを共重合させて得られる一種以上の共重合体(C)を併用することができる。共重合体(C)を併用することにより、コンクリート強度の向上や安定化に有効な場合もある。

【0056】単量体(C1)の具体例としては、前記単量体(A1)で例示したものが挙げられる。また、単量体(C2)は前記単量体(B2)で例示したものが挙げられる。

【0057】共重合体(C)において、該共重合体を製造するための全単量体に対する単量体(C2)の平均重量比(γ_2)が1~30(重量%)であることが好ましい。平均重量比は、〔単量体(C2)の合計量/全単量体量〕×100(重量%)で表される。共重合体(C)の使用量は、共重合体混合物(A)と共重合体(B)の量を勘案して適宜決定すればよいが、(A)成分の特長を主とする場合は、〔(C)/[(A)+(C)]〕×100が0超50未満(重量%)が好ましく、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。また、共重合体混合物(A)と共重合体(C)の相互の効果を勘案して〔(A)/[(A)+(C)]〕×100が0超50未満(重量%)の比率で用いることもでき、この場合、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。

【0058】本発明のセメント分散剤は、その他の添加剤(材)を含有することもできる。例えば、樹脂石鹸、飽和もしくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸(塩)、アルカンスルホネート、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル

(塩)、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル(塩)、蛋白質材料、アルケニルコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等のAE剤；遅延剤；起泡剤；増粘剤；珪砂；AE減水剤；塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム等の可溶性カルシウム塩、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物等、硫酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、チオ硫酸塩、硫酸(塩)、アルカノールアミン等の早強剤又は促進剤；発泡剤；樹脂酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等の防水剤；高炉スラグ；流動化剤；消泡剤；防泡剤；フライアッシュ；高性能減水剤；シリカヒューム；亜硝酸塩、磷酸塩、酸化亜鉛等の防錆剤；水溶性高分子；(メタ)アクリル酸アルキル等の高分子エマルジョンが挙げられる。
 【0059】本発明のセメント分散剤は、振動製品用コンクリート、遠心成形用コンクリート、高流動コンクリ*

*ート、AEコンクリート、軽量コンクリート、重量コンクリート、ホットミックスコンクリート、プレバッドコンクリート、トレーミーコンクリート、寒中コンクリート、暑中コンクリート、防水コンクリート、モルタル、セルフレベリング材用コンクリート、耐火物用コンクリート、プラスター用コンクリート、石炭・水スラリー用コンクリート、石膏・水スラリー用コンクリート、副生石膏・水スラリー用コンクリート等の種々のセメント組成物に使用できる。本発明のセメント分散剤は、セメントに対して0.01~5.0重量%（固形分として）、特に0.05~2.0重量%の比率で使用されるのが好ましい。

【0060】

【実施例】<共重合体混合物(A)>表1に示す共重合体混合物を製造した。その際、単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)を反応途中において変化させた。

【0061】

【表1】

共重合体混合物	単量体(A1)		単量体(A2)	滴下時間(分)	(A1)/(A2)モル比 ^{*1}	(A1)/(A1')/(A2)重量比	単量体混合物滴下分率(重量%)	(A2)平均重量比 ^{*2}
	(A1')	(A1'')						
A-I	MPEGMM(120)	—	MAA	0~45	0.11	87.4/0/12.8	50.0	9.3
	MPEGMM(120)	—	MAA	45~90	0.25	94.0/0/6.0	50.0	
A-II	MPEGMM(120)	—	MAA	0~45	0.54	87.1/0/2.9	50.0	3.2
	MPEGMM(120)	—	MAA	45~90	0.43	88.4/0/3.6	50.0	
A-III	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	0.45	30.0/49.8/20.2	50.0	17.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~90	0.70	30.0/55.6/14.4	50.0	
A-IV	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.38	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.83	55.0/38.3/8.7	18.7	
A-V	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.6/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.61	60.0/29.9/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.85	60.0/32.3/7.7	18.7	
A-VI	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~90	0.83	55.0/37.1/7.9	50.0	

*1: [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比

*2: [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比

【0062】(注)表1中、MPEGMMは、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート略であり、()内の数字はエチレンオキシド平均付加モル数である(以下同様)。また、MAAはメタクリル酸である(以下同様)。

【0063】<共重合体(B)>表2に示す共重合体を製造した。その際、単量体(B1)と(B2)の重量比は一定とした。

【0064】

【表2】

共重合体	単量体(B1)	単量体(B2)	(B2)重量比*1
B-I	MPEGMM (9)	MAA	20.6
B-II	MPEGMM (23)	MAA	10.4
B-III	MPEGMM (23)	MAA	15.3
B-IV	MPEGMM (40)	MAA	15.6

*1: (B2)/[(B1)+(B2)]の重量比

【0065】<共重合体(C)>表3に示す共重合体を製造した。その際、単量体(C1)と(C2)の重量比は一定とした。

*【0066】
【表3】

*

共重合体	単量体(C1)	単量体(C2)	(C2)重量比*1
C-I	MPEGMM (55)	MAA	7.4
C-II	MPEGMM (75)	MAA	9.2
C-III	MPEGMM (80)	MAA	7.8
C-IV	MPEGMM (120)	MAA	6.0
C-V	MPEGMM (120)	MAA	4.6
C-VI	MPEGMM (120)	MAA	2.9

*1: (C2)/[(C1)+(C2)]の重量比

【0067】<コンクリート試験条件>

(1) 材料

W=水道水

C=普通ポルトランドセメント(比重=3.16)

細骨材=関東君津産(比重=2.63)

粗骨材=茨城産砕骨(比重=2.62)

 $W/C = (W \text{の単位重量} / C \text{の単位重量}) \times 100\%$ $s/a = [\text{細骨材容積} / (\text{細骨材容積} + \text{粗骨材容積})] \times 100\%$

(2) 配合

上記材料により調製したコンクリートの配合を表4に示す。

【0068】

【表4】

W/C (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)
40.0	44.0	160	400

【0069】(3) 混練条件

コンクリート30リットルの材料と分散剤を、強制2軸ミキサー(50リットル)に投入し、90秒間混練し、排出直後の性能(初期スランプ値)を測定する。スランプ試験はJIS-A1101に準じて実施した。

【0070】(4) 試験方法

表4のコンクリート配合に対して室温20℃で実施した。分散性、保持性及び粘性を以下の方法で測定した。結果を表5～8に示す。

(i) 分散性

初期スランプ値が15±1cmになるのに要する分散剤固形分の総粉体に対する添加率。数値が小さい程、分散性が良い。

(ii) 粘性

スランプコーンを取り外したコンクリート塊の、初期スランプ値を測定後、コンクリート塊の底部の最大広がり L_1 を測定する。コンクリート塊を載せている鉄板に、スランプ試験用突き棒を、鉄板から10cmの高さより長さに沿って鉛直に落とす。これを10回繰り返した後のコンクリート塊の底部の最大広がり L_2 を測定する。粘性 C を、 C^*

$C^* = (L_2 / L_1) \times 100 (\%)$ で算出する。 C が大きい程、粘性が低い。

(iii) 保持性

初期スランプ値に対する、30分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

【0071】

【表5】

		共重合体混合物(A)		共重合体(B)		共重合体(C)		分散性 (%)	粘性 (%)
		種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%		
比較例	1-1	A-V (X=12.3)	100	—	—	—	—	0.28	108
	1-2	A-V (X=12.3)	90	—	—	C-V (Z=4.6)	10	0.28	104
	1-3	A-V (X=12.3)	90	—	—	C-II (Z=9.2)	10	0.26	110
	1-4	A-V (X=12.3)	90	—	—	C-I (Z=7.4)	10	0.26	110
実施例	1-1	A-V (X=12.3)	90	B-IV (Y=15.6)	10	—	—	0.25	114
	1-2	A-V (X=12.3)	90	B-II (Y=10.4)	10	—	—	0.25	117
	1-3	A-V (X=12.3)	90	B-III (Y=15.3)	10	—	—	0.24	119
	1-4	A-V (X=12.3)	80	B-I (Y=20.6)	20	—	—	0.28	123

【0072】表中、 X は、共重合体混合物(A)の製造の際の全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比、 Y は、共重合体(B)の製造の際の全単量体に対する単量体(B2)の平均重量比、 Z は共重合体(C)の製造の際の全単量体に対する

※する単量体(C2)の平均重量比である(以下同様)。

【0073】

【表6】

		共重合体混合物(A)		共重合体(B)		分散性 (%)	粘性 (%)
		種類	重量%	種類	重量%		
比較例	2-1	A-IV (X=13.8)	65	A-VI (X=7.3)	35	—	108
実施例	2-1	A-IV (X=13.8)	52	A-VI (X=7.3)	28	B-III (Y=15.3)	120
	2-2	A-IV (X=13.8)	52	A-VI (X=7.3)	28	B-I (Y=20.6)	112

【0074】

50 【表7】

	共重合体混合物(A)						共重合体(B)		共重合体(C)		分散性 (%)	粘性 (%)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%		
比較例 3-1	A-IV (X=13.9)	70	A-VI (X=7.3)	20	A-III (X=17.3)	10	—	—	—	—	0.27	105
実施例 3-1	A-IV (X=13.9)	60	A-VI (X=7.3)	20	A-III (X=17.3)	10	B-III (Y=15.3)	10	—	—	0.24	115
比較例 3-2	A-IV (X=13.9)	70	A-VI (X=7.3)	20	A-II (X=3.2)	10	—	—	—	—	0.28	103
実施例 3-2	A-IV (X=13.9)	60	A-VI (X=7.3)	15	A-II (X=3.2)	10	B-III (Y=15.3)	15	—	—	0.28	116
比較例 3-3	A-IV (X=13.9)	45	A-VI (X=7.3)	35	—	—	—	—	C-IV (Z=8.0)	20	0.29	105
実施例 3-3	A-IV (X=13.9)	45	A-VI (X=7.3)	35	—	—	B-III (Y=15.3)	10	C-IV (Z=8.0)	10	0.25	113
比較例 3-4	A-IV (X=13.9)	65	A-VI (X=7.3)	20	—	—	—	—	C-III (Z=7.8)	15	0.28	108
実施例 3-4	A-IV (X=13.9)	55	A-VI (X=7.3)	20	—	—	B-III (Y=15.3)	10	C-III (Z=7.8)	15	0.24	117

[0075]

* * [表8]

	共重合体混合物(A)				共重合体(B)		共重合体(C)				分散性 (%)	保持性 (%)	粘性 (%)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%			
比較例 4-1	—	—	—	—	B-III (Y=15.3)	100	—	—	—	—	0.22	28	120
比較例 4-2	—	—	—	—	B-I (Y=20.6)	80	C-III (Z=7.8)	20	—	—	0.21	30	118
比較例 4-3	—	—	—	—	B-I (Y=20.6)	80	C-VI (Z=2.9)	20	—	—	0.25	55	105
実施例 4-1	A-VI (X=7.3)	20	—	—	B-III (Y=15.3)	80	—	—	—	—	0.22	52	120
実施例 4-2	A-VI (X=7.3)	30	—	—	B-I (Y=20.6)	55	C-III (Z=7.8)	15	—	—	0.21	68	118
実施例 4-3	A-I (X=9.3)	10	A-II (X=3.2)	20	B-I (Y=20.6)	60	C-III (Z=7.8)	10	—	—	0.22	59	120
実施例 4-4	A-VI (X=7.3)	15	A-IV (X=13.9)	5	B-I (Y=20.6)	65	C-III (Z=7.8)	10	C-IV (Z=8.0)	5	0.21	63	117

【0076】比較例1-1は、共重合体混合物(A)単独の標準的な粘性を示している。比較例1-1～1-4から、共重合体混合物(A)にエチレンオキシド平均付加モル数が50以上の共重合体(C)を併用しても粘性が十分に低下しないことがわかる。

【0077】実施例1-1～1-4、比較例2-1～3-4及び実施例2-1～3-4から、共重合体混合物(A)にエチレンオキシド平均付加モル数が50未満の共重合体(B)を併用すると粘性が大きく低下することがわかる。

【0078】比較例4-1～4-3から、共重合体(B)に共重合体(C)を併用しても分散保持性が十分に改善されないか、分散保持性が改善されても粘性が増大してしまうことがわかる。

40 【0079】実施例4-1～4-5から、共重合体(B)を主体とした系に、共重合体混合物(A)、更に共重合体(C)を併用すると、粘性をあまり変えることなく分散性や保持性を改善できることがわかる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003258

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F290/06
// C04B103:40

(21)Application number : 2000-186309

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 21.06.2000

(72)Inventor : SHIBA DAISUKE
SATO HARUYUKI
KONO YOSHINAO
TSUJI AKITOSHI
SHIMODA MASARO

(54) CEMENT DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To offer a cement dispersing agent, useful for various concrete production conditions, showing the effect of decreasing the viscosity of a cement composition especially in low W/C, or the like.

SOLUTION: The cement dispersing agent which contains a copolymer mixture (A) obtained by copolymerizing a specific monomer (A1) of the ethylene unsaturated carboxylic acid derivative or the like having a polyoxyalkylene group and a specific monomer (A2) of (meth)acrylic acid or the like and by giving a change of the mol ratio (A1)/(A2) at least 1 time in the middle of the reaction, and also contains a copolymer mixture (B) obtained by copolymerizing a specific monomer (B1) of a ethylene unsaturated carbonyl derivative or the like having a polyoxyalkylene group and the specific monomer (B2) of (meth)acrylic acid or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3717758

[Date of registration] 09.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

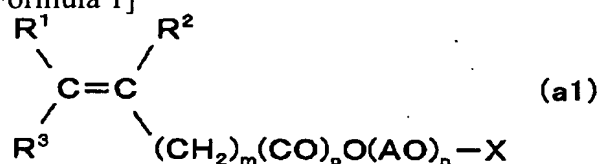
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

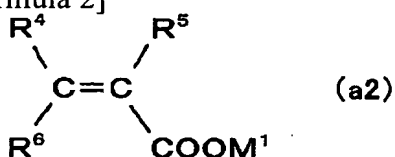
[Claim 1] Carry out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and it is obtained. And the copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least] (A), At least one sort (B1) of a monomer expressed with the following general formula (b1), The cement dispersing agent containing the copolymer (B) which is made to carry out copolymerization of at least one sort (B-2) chosen from the monomer expressed with the monomer and the following general formula (b2-2) which are expressed with the following general formula (b2-1), and is obtained.

[Formula 1]



(The inside of a formula, the oxy-alkylene group of the number AO:carbon numbers 2-4 of R1, an R2:hydrogen atom, the number R3:hydrogen atom of methyl-group m:0-2, -COO(AO) nXp:0, or 1, or several X of oxy-styrene radical n:2-300: Express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18.)

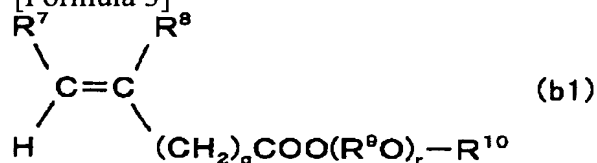
[Formula 2]



(The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH2) m1COOM2, and m(CH2) 1COOM2 may form COOM1 or other m(CH2)1COOM(s)2, and an anhydride, and M1 and M2 of those radicals do not exist in that case.)

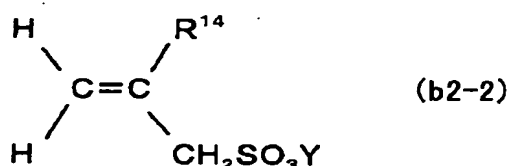
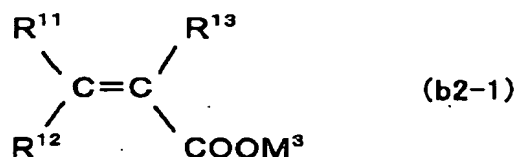
M1, M2: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m1:0-2.

[Formula 3]



(The inside of a formula, R7, an R8:hydrogen atom or the alkylene group R10 of the methyl-group R9:carbon numbers 2-3: Express a hydrogen atom, or the or more several r:1 less than 50 number of alkyl group q:0-2 of carbon numbers 1-3.)

[Formula 4]



(The inside of a formula, R¹¹-R¹³: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH₂)_sCOOM⁴, and sCOOM (CH₂)₄ may form COOM³, or other sCOOM(CH₂)₄ and anhydrides, and M³ and M⁴ of those radicals do not exist in that case.)

R¹⁴: Express a hydrogen atom or methyl groups M³ and M⁴, Y:hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical s:0-2.

[Claim 2] The cement dispersing agent according to claim 1 which has the average weight ratio (XI) of a monomer (A₂) to all the monomers for manufacturing copolymer mixture (A) in the range of 1-30 (% of the weight).

[Claim 3] The cement dispersing agent according to claim 1 or 2 which has the average weight ratio (YI) of a monomer (B₂) to all the monomers for manufacturing a copolymer (B) in the range of 1-30 (% of the weight).

[Claim 4] the weight ratio to the copolymer mixture (A) of a copolymer (B), and the sum total of a copolymer (B) -- 0 -- super- -- a weight ratio [as opposed to / are less than 50 (% of the weight), or / the sum total of the copolymer mixture (A) and the copolymer (B) of copolymer mixture (A)] -- 0 -- super- -- the cement dispersing agent of claims 1-3 which are less than 50 (% of the weight) given in any 1 term.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a cement dispersing agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a cement dispersing agent, the copolymer manufactured from the polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester system monomer and the acrylic-acid (meta) system monomer is known.

[0003] In this kind of copolymer, it is changing the number of addition mols (it expressing with n hereafter) and monomer ratio of alkylene oxide (it is called Following AO), and it is indicated that it is possible to give the characteristic engine performance (JP,58-74552,A, JP,8-12396,A, JP,7-247150,A, etc.). However, when these are used independently, versatility is very low to the actual concrete manufacture conditions of combination conditions crossing variably and changing temperature in the large range through every year.

[0004] Then, in order to extend versatility, blending two or more sorts of different copolymers, and compensating a mutual fault mutually is proposed. For example, what mixed the copolymer with which n copolymerized the monomer of 100-300, and 1-30 is indicated by JP,9-40446,A. However, when the monomer weight ratio of the copolymer used together is approaching mutually, the breadth of versatility is small, and if what the monomer weight ratio left not much conversely is chosen, since the field with which a mutual fault is unsuppliable will be generated, the field where the engine performance is inadequate is generated.

[0005] Furthermore, this invention persons proposed using the copolymer mixture from which it is the copolymer mixture which was made to carry out copolymerization of the monomer of two sorts of specification, and was obtained, and the monomer mole ratio is changing in the middle of the reaction once [at least] as a cement dispersing agent which flows with higher dispersibility and has a sex (Japanese Patent Application No. No. 361108 [11 to])). This dispersant is efficient for mass-producing compared with the case where a different copolymer is blended, and cheap.

[0006]

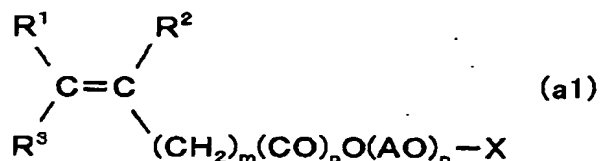
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the cement dispersing agent which can improve dispersibility and the reinforcement after hardening of a cement constituent, without spoiling the manifestation nature of low viscosity of a cement constituent in the dispersant which can reduce the viscosity of a cement constituent in low W/C region especially, or especially low W/C region, having versatility to various concrete manufacture conditions.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention carries out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and is obtained. And the copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least] (A), At least one sort (B1) of a monomer expressed with the following general formula (b1), It is related with the cement dispersing agent containing the copolymer (B) which is made to carry out copolymerization of at least one sort (B-2) chosen from the monomer expressed with the monomer and the following general formula (b2-2) which are expressed with the following general formula (b2-1), and is obtained.

[0008]

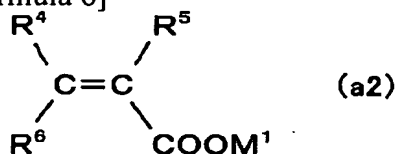
[Formula 5]



[0009] (the inside of a formula, R1, an R2:hydrogen atom, or several R of methyl group m:0-2 -- several [of 3:hydrogen atom, -COO(AO) nXp:0, or 1] -- the oxy-alkylene group of the AO:carbon numbers 2-4, or an oxy-styrene radical -- desirable -- several X [of carbon numbers 2-3] of oxy-alkylene group n:2-300 -- :hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 is expressed preferably.)

[0010]

[Formula 6]

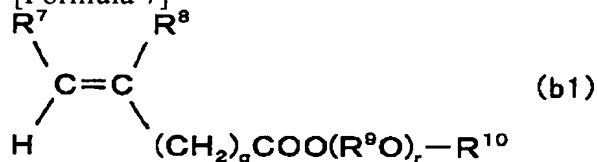


[0011] (The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH2) m1COOM2, and m (CH2)1COOM2 may form COOM1 or other m(CH2)1COOM(s)2, and an anhydride, and M1 and M2 of those radicals do not exist in that case.)

M1, M2: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m1:0-2.

[0012]

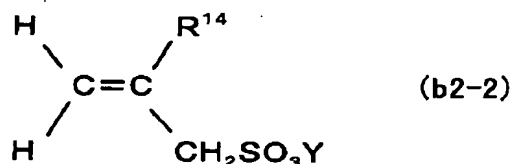
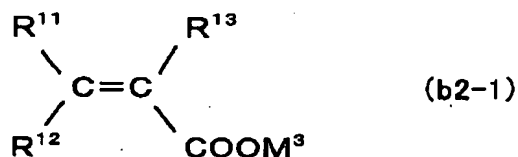
[Formula 7]



[0013] (The inside of a formula, R7, an R8:hydrogen atom or the alkylene group R10 of the methyl-group R9:carbon numbers 2-3: Express a hydrogen atom, or the or more several r:1 less than 50 number of alkyl group q:0-2 of carbon numbers 1-3.)

[0014]

[Formula 8]



[0015] (The inside of a formula, R11-R13: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH2) sCOOM4, and sCOOM (CH2)4 may form COOM3, or other sCOOM(CH2) 4 and anhydrides, and M3 and M4 of those radicals do not exist in that case.)

R14: Express a hydrogen atom or methyl groups M3 and M4, Y:hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical s:0-2. [0016]

[Embodiment of the Invention] [Copolymer mixture (A)] as a monomer (A1) expressed with the general formula (a1) used for manufacture of copolymer mixture (A) A methoxy polyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, A methoxy polybutylene glycol, a methoxy polystyrene glycol, A piece end alkyl blockade polyalkylene glycol and acrylic acids (meta), such as an ethoxy polyethylene polypropylene glycol, An esterification (half) object with a maleic acid, and a etherification object with allyl alcohol (meta), An acrylic acid, a maleic acid, the ethylene oxide to allyl alcohol (meta), and a propylene oxide addition product are used preferably, R3 has a desirable hydrogen atom, and, as for m, 0 is [p / 1] and (meta) desirable. It is the esterification object of alkoxy ** especially a methoxy polyethylene glycol, and an acrylic acid (meta) more preferably.

[0017] AO addition mol several n of the monomer (A1) expressed with a general formula (a1), when it becomes small, it is in the inclination for a cure rate, dispersibility, and viscosity to be reduced, and if n becomes large, these will tend to increase. Therefore, what is necessary is just to choose n in all as the target engine performance.

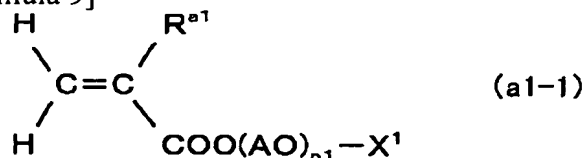
[0018] For example, when thinking the early-age-strength manifestation nature of concrete as important, it is desirable that it is $80 \leq n$ and they are [$100 \leq n$ and] $110 \leq n$ most preferably preferably [it is more desirable and] to $90 \leq n$ and a pan. moreover -- since dispersibility falls and the polymerization nature at the time of being manufacture also falls in $300 < n$ -- more -- desirable -- $n \leq 200$ -- further -- desirable -- $n \leq 150$ -- it is $n \leq 130$ especially preferably.

[0019] the case where viscous reduction of concrete is thought as important -- $2 \leq n \leq 100$ -- desirable -- more -- desirable -- $5 \leq n \leq 80$ -- further -- desirable -- $5 \leq n \leq 50$ -- it is $5 \leq n \leq 30$ most preferably.

[0020] When it is required to have early-age-strength manifestation nature and viscous reduction, it is desirable to copolymerize the big thing of n and a small thing, and it is desirable especially as a monomer (A1) to use together the monomer (A1-2) expressed with the monomer (A1-1) and the following general formula (a1-2) which are expressed with the following general formula (a1-1).

[0021]

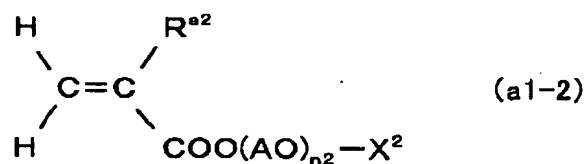
[Formula 9]



[0022] (the inside of a formula, a Ra1:hydrogen atom or the oxy-alkylene group of the methyl group AO:carbon numbers 2-4, or an oxy-styrene radical -- desirable -- several X [of carbon numbers 2-3] of oxy-alkylene group n1:12-300 -- 1:hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 is expressed preferably.)

[0023]

[Formula 10]



[0024] A hydrogen atom or a methyl group AO: Ra2: the inside of a formula, the oxy-alkylene group or oxy-styrene radical of carbon numbers 2-4, preferably oxy-alkylene group [of carbon numbers 2-3] n the number of 2:2-290 (however, the relation of n1 in a general formula (a1-1) -- $n1 > n2$ and $(n1-n2) \geq 10$ -- desirable -- ≥ 30 -- it is ≥ 50 still more preferably.)

X2: a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 preferably. .

[0025] in this case, both average weight ratio -- desirable -- $/(A1-1) (A1-2) = 0.1-8$ -- it is 0.2-2.5, and being in the range of 0.4-2 preferably especially more preferably. In addition, this average weight ratio is the average of the weight ratio of all the monomers used for a reaction.

[0026] moreover, reaction mole-ratio [of a monomer (A1-1), (A1-2), and (A2)] $[(A1-1) + (A1-2)]/(A2)$ -- desirable -- this mole ratio before and behind change -- at least -- or [any] -- 0.02-4 -- it is 0.05-2.5, and being in the range of 0.1-2 preferably especially still more preferably. This mole ratio before and behind change is being in these range most preferably [both].

[0027] Under such conditions, it is desirable that it is $12 \leq n1 \leq 300$, $2 \leq n2 \leq 290$, and $n2+10 \leq n1$, and if it is $n2+50 \leq n1$ preferably [it is more desirable and] to $n2+30 \leq n1$ and a pan, both engine performance will be notably discovered. further -- desirable -- $80 \leq n$ -- $1 \leq 300$ and $2 \leq n2 < 50$ -- more -- desirable -- $100 \leq n$ -- $1 \leq 300$ and $2 \leq n2 < 30$ -- especially -- desirable -- $110 \leq n$ -- it is choosing $1 \leq 300$ and $2 \leq n2 < 10$ to $n1$ and $n2$.

[0028] moreover, as a monomer (A2) expressed with the general formula (a2) used for manufacture of copolymer mixture (A) Monocarboxylic acid system monomers, such as an acrylic acid and a crotonic acid, a maleic acid, (Meta) Dicarboxylic acid system monomers, such as an itaconic acid and a fumaric acid, these anhydrides, or a salt, For example, the monochrome by which an alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and a hydroxyl group may be permuted, JI and trialkyl (carbon numbers 2-8) ammonium salt -- desirable -- more -- desirable -- an acrylic acid (meta), a maleic acid, and a maleic anhydride -- they are acrylic acids (meta) or these alkali-metal salts still more preferably.

[0029] Although copolymer mixture (A) contains the copolymer mixture (A) which the above-mentioned monomer (A1) was made to react preferably by the mole ratio of the range of $/(A1) (A2) = 0.02-4$, and was obtained, these mole-ratio $(A1)/(A2)$ is changing in the middle of the reaction once [at least] (A2). And it is desirable to use together the copolymer mixture (A') obtained by average weight ratio (XII) which is different from the average weight ratio (XI) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing copolymer mixture (A) in this invention. Copolymer mixture (A') namely, the above-mentioned monomer (A1) (A2) It is the copolymer mixture which was made to react preferably by the mole ratio of the range of $/(A1) (A2) = 0.02-4$, and was obtained. These mole-ratio $(A1)/(A2)$ is changing in the middle of the reaction once [at least], and the average weight ratio (XII) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing this copolymer mixture (A') differs from the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A). As for an average weight ratio, it is desirable that it is expressed with the total quantity of a monomer (A2) / [amount of all monomers] x100 (% of the weight), and is in the range of 1-30 (% of the weight), respectively. In addition, this average weight ratio may be called below "average weight (A2) ratio." moreover, this average weight ratio (XI) and (XII) -- at least 1.0 (% of the weight) -- it is still more desirable at least 2.0 (% of the weight) and to carry out 3.0 (% of the weight) differences at least especially. In addition, although the average weight ratio (XI) should just differ from (XII) in this invention even if the monomer (A1) used for manufacture differs from the class of (A2) with copolymer mixture (A) (A'), it is desirable to use the thing of a monomer (A1) and the class same as (A2).

[0030] It is desirable that the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A) is 8 - 16 % of the weight further seven to 20% of the weight one to 30% of the weight especially in this invention. And if a combination system is assembled by using this copolymer mixture (A) as base resin, the good concrete water reducing agent of the balance of each engine performance can be obtained.

[0031] In this invention, two or more copolymers obtained from two or more monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ as copolymer mixture (A'), respectively can be used. It is desirable to use 1-3 copolymer mixture obtained from 1-3 monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ, respectively from a practical field. When using one copolymer mixture as a copolymer (A') (i.e., when using two copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai) and (Aii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi) and (Xii), respectively, it is $5 \leq (Xi) < 8$ (% of the weight). It is desirable that it is $8 \leq (Xii) \leq 16$. Moreover, when using two copolymer mixture as copolymer mixture (A') (i.e., when using three copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai), (Aii), and (Aiii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi), (Xii), and (Xiii), respectively, it is $5 \leq (Xi) < 8$ (% of the weight).

$8 \leq (Xii) \leq 16$ (% of the weight)

$16 \leq (Xiii) \leq 30$ (% of the weight)

It comes out and a certain thing is desirable.

[0032] (A2) Good dispersibility and distributed holdout are discovered at W/C and concrete temperature of the large range that much copolymer mixture with which average weight ratios differ exists. The distributed holdout especially covering long duration becomes stability. Consequently, it becomes the cement dispersing agent which can respond also to fluctuation of W/C, or fluctuation of temperature enough.

[0033] the copolymer mixture (A) which the cement dispersing agent of this invention made the above-

mentioned monomer (A1) react preferably by the mole ratio of the range of $(A1)/(A2) = 0.02-4$, and was obtained as above-mentioned, although contained further (A') preferably (A2) Also in any, these mole-ratio $(A1)/(A2)$ is changing in the middle of the reaction once [at least]. Any of an increment, reduction, and those combination are easy to be sufficient as change of this mole ratio. In this mole ratio, when [gradual] it is, and carrying out and making it change intermittently, especially the count of change has 1 - 5 desirable times 1 to 10 times. Moreover, although any of a linear change, an exponential change, and other change are sufficient when changing this mole ratio continuously, as for the degree of change, 0.2, further 0.0005 to 0.1, especially 0.001-0.05 are desirable from per [0.0001] minute. Moreover, this mole ratio has the desirable thing of mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) which it is in the range of 0.02-4 at least any they are, and it is desirable that especially both mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) is in the range of 0.02-4. Moreover, although various modes have change of a mole ratio as described above, it is desirable at least 0.05 and that the difference of the maximum of this mole-ratio $(A1)/(A2)$ and the minimum value in all copolymerization reactions is especially in the range of 0.05-2.5 in any case.

[0034] Although this copolymer mixture is obtained by the manufacture approach of having the process which $(A1)/(A2)$ mole ratio is changed once [at least], and carries out a polymerization Dropping of a monomer (A2) is started to dropping initiation and coincidence of the water solution of a monomer (A1), and, specifically, the approach which each mole ratio changes a dropping flow rate (a part for weight section/), and carries out predetermined time dropping so that it may become the predetermined range is mentioned to them. By this approach, as for the variation (difference of maximum and the minimum value) of a monomer $(A1)/(A2)$ mole ratio, 0.05-2.5 are desirable, and it is 0.1-2 more preferably. It is surmised that the copolymer mixture obtained by changing a mole ratio even once like this approach in the middle of a reaction is the mixture of the copolymer of a large number with distribution of $(A1)/(A2)$ mole ratio larger than the copolymer which is made to react by the fixed $(A1)/(A2)$ mole ratio, and is obtained.

[0035] In addition, the thing of the AUW of a monomer for which a dropping flow rate is changed and is manufactured especially as mentioned above 50 to 100% 30% or more is desirable.

[0036] A polymerization reaction may be performed under existence of a solvent. As a solvent, ketones, such as ester; acetones [, such as aliphatic hydrocarbon; ethyl acetate,], such as alicyclic hydrocarbon; n-hexanes [, such as an aromatic hydrocarbon; cyclohexane], such as lower alcohol; benzene, such as water, a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, toluene, and a xylene, and a methyl ethyl ketone, can be mentioned. Also in these, handling is easy and water and lower alcohol are desirable from the soluble point of a monomer and a polymer.

[0037] A polymerization initiator can be added in a copolymerization reaction. As a polymerization initiator, organic peroxide, an inorganic peroxide, a nitril system compound, an azo system compound, a diazo compound, a sulfinic-acid system compound, etc. can be mentioned. 0.05-50-mol% of the addition of a polymerization initiator is desirable to the sum total of a monomer (A1), a monomer (A2), and other monomers.

[0038] A chain transfer agent can be added in a copolymerization reaction. As a chain transfer agent, a low-grade alkyl mercaptan and low-grade mercapto fatty acid, a thio glycerol, thiomalic acid, 2-mercaptoethanol, etc. can be mentioned. The reaction temperature of a copolymerization reaction has desirable 0-120 degrees C.

[0039] The obtained polycarboxylic acid system polymer can carry out deodorization processing if needed. Since an unpleasant smell tends to remain in a polymer when thiols, such as mercaptoethanol, are used especially as a chain transfer agent, it is desirable to carry out deodorization processing.

[0040] Although the polycarboxylic acid system polymer obtained by the above-mentioned manufacture approach is applicable as a dispersant for cement also with an acid type, it is desirable to make it the form of a salt by neutralization by alkali from a viewpoint which controls hydrolysis of the ester by acidity. As this alkali, the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, ammonia, monochrome, JI, a trialkyl (carbon numbers 2-8) amine, monochrome, JI, a thoria RUKANORU (carbon numbers 2-8) amine, etc. can be mentioned. (Meta) When using an acrylic-acid system polymer as a dispersant for cement, it is desirable a part or to carry out full neutralization.

[0041] In addition, in order that the weight average molecular weight [the gel-permeation-chromatography method, polyethylene-glycol conversion, column:G4000PWXL+G2500PWXL (TOSOH CORP. make), eluate:0.2M phosphate buffer solution / acetonitrile = 7/3 (volume ratio)] of the polycarboxylic acid system polymer obtained by the above-mentioned manufacture approach may acquire dispersibility sufficient as a dispersant for cement, 10,000-200,000 are desirable and 20,000-especially 100,000 are desirable.

[0042] In addition, further the monomer that can copolymerize acrylonitrile, acrylamide (meta), styrene,

acrylic-acid (meta) alkyl (thing of carbon numbers 1-12 which may have hydroxyl group) ester, a styrene sulfonic acid, etc. may be used together. Although these can be used among [all] a monomer by 50 or less % of the weight and 30 more% of the weight or less of the ratio, 0 % of the weight is desirable.

[0043] [Copolymer (B)] As a monomer expressed with said general formula (b1) used for manufacture of a copolymer (B), what was illustrated by said monomer (A1) is mentioned. In addition, R7 in a general formula (b1) has a desirable hydrogen atom, and, as for q, 0 is desirable.

[0044] Moreover, as a monomer expressed with a general formula (b2-1), what was illustrated by said monomer (A2) is mentioned.

[0045] Moreover, as a monomer expressed with a general formula (b2-2), an allyl compound sulfonic acid, metallyl sulfonic acids, these salts, etc. are mentioned. The monochrome by which an alkali-metal salt, an alkaline earth metal salt, ammonium salt, and a hydroxyl group may be permuted, JI, and trialkyl (carbon numbers 2-8) ammonium salt of a salt are desirable.

[0046] A copolymer (B) prepares and carries out the temperature up of the water to for example, a reaction container, in it, a mole ratio and a weight ratio can be made to be able to react as fixed under existence of a chain transfer agent etc., and a monomer (B1) and a monomer (B-2) can be manufactured by neutralizing after aging.

[0047] the average weight ratio (YI) of a monomer (B-2) to all the monomers for manufacturing this copolymer, in order for a copolymer (B) to function as a cement dispersing agent -- 1-50 (% of the weight) - further -- it is desirable 5-30 (% of the weight), and that it is especially 10-30 (% of the weight). An average weight ratio is expressed with the total quantity of a monomer (B-2) / [amount of all monomers] x100 (% of the weight). In addition, this average weight ratio may be called below "(B-2) average weight ratio." In order to make versatility of a copolymer (B) large more, it is desirable to use together the copolymer (B') manufactured by different average weight ratio (YII) from (B-2) average weight ratio of this copolymer (B). That is, in this invention, two or more copolymers (B') obtained from two or more monomer mixture with which (B-2) average weight ratios differ as a copolymer (B), respectively can be used. When using two copolymers especially by all, and they are set to a copolymer (Bi) and (Bii) for convenience and these (B-2) average weight ratios are set to (Yi) and (Yii), respectively, it is $2 \leq (Yi) < 5$ (% of the weight). $5 \leq (Yii) \leq 15$ (% of the weight) -- further -- $5 \leq (Yii) \leq 10$ (% of the weight)

It comes out and a certain thing is desirable.

[0048] It is desirable to choose so that a copolymer (B) (B') may differ from an average weight ratio (YI) (YII) two or more. In addition, although the classes of the monomer (B1) used for manufacture and (B-2) may differ with the copolymer (B) (B') or it may be the same, it is desirable to use the thing of the same class.

[0049] Moreover, in order that a copolymer (B) may discover the viscous reduction effectiveness of a cement constituent of having excelled in low W / C, r in a general formula (b1) is or more 1 less than 50 number, and is five or more numbers [40 or less], and or more 5 a number which is 30 or less preferably.

[0050] a [cement dispersing agent] -- the cement dispersing agent of this invention -- the above-mentioned copolymer mixture -- a copolymer [(A / [it is called) the (A) component below]] -- what is necessary is to be able to use [(B / [it is called) the (B) component below]] together by the ratio of arbitration, and just to decide any are made into base resin with demand characteristics

[0051] (A) Although there is the description that versatility is high, to the various manufacture conditions of concrete, a component is blending the (B) component with this, it can reduce the viscosity of the cement constituent of lower W/C, and the versatility over pump pumpability expands it. Moreover, by blending the (A) component with the (B) component, the dispersibility and segregation resistance of the whole combination system improve, the kneading nature of the cement constituent in low temperature can be improved more, or restoration nature under vibration can be made stability.

[0052] Therefore, that what is necessary is to take these into consideration and just to decide the concomitant use rate and class of the (A) component and (B) component, if the example is given, it will be as follows.

[0053] (1) When using copolymer mixture (A) as base resin and copolymer mixture (A) is used as base resin, namely, -- a copolymer -- (-- B --) -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- (-- B --) -- the sum total -- receiving -- weight -- a ratio -- [-- (-- B --) -- / -- (-- A --) -- + -- (-- B --) --] -- x -- 100 -- 0 -- super- -- less than 50 (% of the weight) desirable -- 0 -- super- -- 30 (% of the weight) or less -- more - - desirable -- 0 -- super- -- the case where it is 20 (% of the weight) or less -- the features of the (A) component -- versatility -- in order to make it widely discovered, as for an average weight ratio (XI), it is desirable to fill said range carried out.

[0054] (2) When using a copolymer (B) as base resin and a copolymer (B) is used as base resin, namely, -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- (-- B --) -- the sum total -- receiving -- weight -- a ratio -- [-- (-- A --) -- / -- (-- A --) -- + -- (-- B --) --] -- x -- 100 -- 0 -- super- -- less than 50 (% of the weight) desirable -- 0 -- super- -- 30 (% of the weight) or less -- more -- desirable -- 0 -- super- -- the case where it is 20 (% of the weight) or less -- the features of the (B) component -- versatility -- in order to make it widely discovered, as for (B-2) average weight ratio (Y), it is desirable to fill said range carried out.

[0055] At least one sort (C1) of the monomer whose r in said general formula (b1) is or more 50 300 or less number at the cement dispersing agent of this invention, The copolymer (C) more than a kind which is made to carry out copolymerization of at least one sort (B-2) (henceforth a monomer (C2) for convenience) chosen from the monomer expressed with the monomer expressed with said general formula (b2-1) and said general formula (b2-2), and is obtained can be used together. By using a copolymer (C) together, it may be effective in improvement and stabilization of the strength of concrete.

[0056] As an example of a monomer (C1), what was illustrated by said monomer (A1) is mentioned. Moreover, what illustrated the monomer (C2) by said monomer (B-2) is mentioned.

[0057] In a copolymer (C), it is desirable that the average weight ratios (ZI) of a monomer (C2) to all the monomers for manufacturing this copolymer are 1-30 (% of the weight). An average weight ratio is expressed with the total quantity of a monomer (C2) / [amount of all monomers] x100 (% of the weight). a copolymer -- (-- C --) -- the amount used -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- (-- B --) -- an amount -- taking into consideration -- suitably -- determining -- ****ing -- although -- (-- A --) -- a component -- the features -- being main -- ** -- carrying out -- a case -- [-- (-- C --) -- / -- (-- A --) -- + -- (-- C --) --] -- x -- 100 -- 0 -- super- -- less than 50 (% of the weight) -- desirable -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight). moreover -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- (-- C --) -- mutual -- effectiveness -- taking into consideration -- [-- (-- A --) -- / -- (-- A --) -- + -- (-- C --) --] -- x -- 100 -- 0 -- super- -- less than (% of the weight) 50 ratio -- it can also use -- this case -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight).

[0058] The cement dispersing agent of this invention can also contain other additives (**). For example, rosin soap, saturation or unsaturated fatty acid, a hydroxy sodium stearate, Lauryl sulfate, alkylbenzene sulfonic acid (salt), alkane sulfonate, The polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether, polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ethereal sulfate ester (salt), Polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether phosphoric ester (salt), AE-agent; retarder; frothing agent; thickener; silica sand; AE water-reducing agents, such as a protein ingredient, an alkenyl succinic acid, and alpha olefin sulfonate; A calcium chloride, Fusibility calcium salts, such as nitrous-acid calcium, a calcium nitrate, a calcium bromide, and a calcium iodide, Sulfates, such as chlorides, such as ferric chloride and a magnesium chloride, a potassium hydroxide, High-early-strength agents, such as a sodium hydroxide, a carbonate, a thiosulfate, formic acid (salt), and alkanolamine, or an accelerator; foaming agent; Resin acid (salt), waterproofing agent; blast-furnace-slag; plasticizer; defoaming agent; **** agents, such as fatty acid ester, fats and oils, silicone, paraffin, asphalt, and a wax, -- a; fly ash; high-range water reducing agent; silica fume; nitrite -- Rusr-proofer; water soluble polymers, such as phosphate and a zinc oxide; (meta) giant-molecule emulsions, such as acrylic-acid alkyl, are mentioned.

[0059] The cement dispersing agent of this invention The concrete for oscillating products, the concrete for centrifugal molding, Hi-performance concrete, air entrained concrete, a light weight concrete, heavyweight concrete, Hot mix concrete, preplaced aggregate concrete, tray I concrete, Winter concreting, a hot weather concrete, a waterproofing concrete, mortar, It can be used for various cement constituents, such as the concrete for self-levelling plaster, concrete for refractories, concrete for plaster, concrete for coal water slurry, gypsum fibrosum and the concrete for water slurries, and byproduction gypsum fibrosum, concrete for water slurries. As for especially the cement dispersing agent of this invention, it is desirable to be used by 0.05 - 2.0% of the weight of the ratio 0.01 to 5.0% of the weight to cement (as solid content).

[0060]

[Example] The copolymer mixture shown in the <copolymer mixture (A)> table 1 was manufactured. A monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) were changed in the middle of the reaction in that case.

[0061]

[Table 1]

共重合体混合物	単量体(A1)		単量体(A2)	滴下時間(分)	(A1)/(A2)モル比 ^{*1}	(A1')/(A1'')/(A2)重量比	単量体混合物滴下分率(重量%)	(A2)平均重量比 ^{*2}
	(A1')	(A1'')						
A-I	MPEGMM(120)	—	MAA	0~45	0.11	87.4/0/12.8	50.0	9.3
	MPEGMM(120)	—	MAA	45~90	0.25	94.0/0/6.0	50.0	
A-II	MPEGMM(120)	—	MAA	0~45	0.54	97.1/0/2.9	50.0	3.2
	MPEGMM(120)	—	MAA	45~90	0.43	96.4/0/3.6	50.0	
A-III	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	0.45	30.0/49.8/20.2	50.0	17.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~90	0.70	30.0/55.8/14.4	50.0	
A-IV	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.38	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.83	55.0/36.3/8.7	16.7	
A-V	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.6/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.61	60.0/29.9/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.85	60.0/32.3/7.7	16.7	
A-VI	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~90	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	

* 1: [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比

* 2: [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比

[0062] (Note) MPEGMM is the abbreviation for methoxy polyethylene glycol monomethacrylate among Table 1, and the figure in () is the number of ethylene oxide average addition mols (the following -- the same). moreover, MAA is a methacrylic acid (the following -- the same).

[0063] The copolymer shown in the <copolymer (B)> table 2 was manufactured. The weight ratio of a monomer (B1) and (B-2) presupposed that it is fixed at that time.

[0064]

[Table 2]

共重合体	単量体(B1)	単量体(B2)	(B2)重量比 ^{*1}
B-I	MPEGMM (9)	MAA	20.6
B-II	MPEGMM (23)	MAA	10.4
B-III	MPEGMM (23)	MAA	15.3
B-IV	MPEGMM (40)	MAA	15.6

* 1: (B2)/[(B1)+(B2)]の重量比

[0065] The copolymer shown in the <copolymer (C)> table 3 was manufactured. The monomer (C1) and the weight ratio of (C2) presupposed that it is fixed at that time.

[0066]

[Table 3]

共重合体	単量体(C1)	単量体(C2)	(C2)重量比*1
C-I	MPEGMM (55)	MAA	7.4
C-II	MPEGMM (75)	MAA	9.2
C-III	MPEGMM (90)	MAA	7.8
C-IV	MPEGMM (120)	MAA	6.0
C-V	MPEGMM (120)	MAA	4.6
C-VI	MPEGMM (120)	MAA	2.9

* 1 : (C2) / [(C1) + (C2)] の重量比

[0067] <Concrete test condition> (1) ingredient W= tap water C= ordinary portland cement (specific gravity = 3.16)

Fine aggregate = from Kanto Kimitsu (specific gravity = 2.63)

Coarse aggregate = osteoclasts from Ibaragi (specific gravity = 2.62)

W/C -- combination of the concrete prepared with the (2) combination above-mentioned ingredient =(unit weight of unit weight/C of W) x100%second/a=[fine aggregate volume/(fine aggregate volume + coarse aggregate volume)] x100% is shown in Table 4.

[0068]

[Table 4]

W/C (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)
40.0	44.0	160	400

[0069] (3) Feed the ingredient and dispersant for 30l. of kneading condition concrete into a compulsive biaxial mixer (50l.), knead for 90 seconds, and measure the engine performance immediately after discharge (initial slump index). The slump test was carried out according to JIS-A1101.

[0070] (4) It carried out at the room temperature of 20 degrees C to concrete combination of the test-method table 4. Dispersibility, holdout, and viscosity were measured by the following approaches. A result is shown in Tables 5-8.

(i) Appending rate to the total fine particles of the dispersant solid content taken to set the initial slump index of dispersibility to 15**1cm. Dispersibility is so good that a numeric value is small.

(ii) The maximum breadth L1 of a concrete lump's pars basilaris ossis occipitalis is measured after measuring the initial slump index of the concrete lump which removed the viscous slump cone. The rammer for slump tests is dropped to the griddle which has carried the concrete lump from a griddle along with die length at a vertical from height of 10cm. The maximum breadth L2 of the pars basilaris ossis occipitalis of the concrete lump after repeating this 10 times is measured. Viscosity C is computed by $C=(L2/L1) \times 100$ (%). Viscosity is so low that C is large.

(iii) The percentage of the slump index 30 minutes after receiving the initial slump index of holdout. Distributed holdout is so good that a numeric value is large.

[0071]

[Table 5]

		共重合体混合物(A)		共重合体(B)		共重合体(C)		分散性 (%)	粘性 (%)
		種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%		
比較例	1-1	A-V (X=12.3)	100	—	—	—	—	0.28	108
	1-2	A-V (X=12.3)	90	—	—	C-V (Z=4.6)	10	0.28	104
	1-3	A-V (X=12.3)	90	—	—	C-II (Z=9.2)	10	0.26	110
	1-4	A-V (X=12.3)	90	—	—	C-I (Z=7.4)	10	0.26	110
実施例	1-1	A-V (X=12.3)	90	B-IV (Y=15.6)	10	—	—	0.25	114
	1-2	A-V (X=12.3)	90	B-II (Y=10.4)	10	—	—	0.25	117
	1-3	A-V (X=12.3)	90	B-III (Y=15.3)	10	—	—	0.24	119
	1-4	A-V (X=12.3)	80	B-I (Y=20.6)	20	—	—	0.28	123

[0072] the average weight ratio [as opposed to all the monomers in the case of manufacture of a copolymer (B) in the average weight ratio / as opposed to all the monomers in the case of manufacture of copolymer mixture (A) in front Naka and X / of a monomer (A2) and Y] of a monomer (B-2) and Z are the average weight ratios of a monomer (C2) to all the monomers in the case of manufacture of a copolymer (C) (the following -- the same).

[0073]

[Table 6]

		共重合体混合物(A)		共重合体(B)		分散性 (%)	粘性 (%)
		種類	重量%	種類	重量%		
比較例	2-1	A-IV (X=13.9)	85	A-VI (X=7.3)	35	—	108
実施例	2-1	A-IV (X=13.9)	52	A-VI (X=7.3)	28	B-III (Y=15.3)	20
	2-2	A-IV (X=13.9)	52	A-VI (X=7.3)	28	B-I (Y=20.6)	20

[0074]

[Table 7]

	共重合体混合物(A)						共重合体(B)		共重合体(C)		分散性 (%)	粘性 (%)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%		
比較例 3-1	A-IV (X=13.9)	70	A-VI (X=7.3)	20	A-III (X=17.3)	10	—	—	—	—	0.27	105
実施例 3-1	A-IV (X=13.9)	80	A-VI (X=7.3)	20	A-III (X=17.3)	10	B-III (Y=15.3)	10	—	—	0.24	115
比較例 3-2	A-IV (X=13.9)	70	A-VI (X=7.3)	20	A-II (X=3.2)	10	—	—	—	—	0.28	103
実施例 3-2	A-IV (X=13.9)	60	A-VI (X=7.3)	15	A-II (X=3.2)	10	B-III (Y=15.3)	15	—	—	0.28	118
比較例 3-3	A-IV (X=13.9)	45	A-VI (X=7.3)	35	—	—	—	—	C-IV (Z=6.0)	20	0.29	105
実施例 3-3	A-IV (X=13.9)	45	A-VI (X=7.3)	35	—	—	B-III (Y=15.3)	10	C-IV (Z=6.0)	10	0.25	113
比較例 3-4	A-IV (X=13.9)	65	A-VI (X=7.3)	20	—	—	—	—	C-III (Z=7.8)	15	0.28	108
実施例 3-4	A-IV (X=13.9)	55	A-VI (X=7.3)	20	—	—	B-III (Y=15.3)	10	C-III (Z=7.8)	15	0.24	117

[0075]

[Table 8]

	共重合体混合物(A)				共重合体(B)		共重合体(C)				分散性 (%)	保持性 (%)	粘性 (%)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%			
比較例 4-1	—	—	—	—	B-III (Y=15.3)	100	—	—	—	—	0.22	28	120
比較例 4-2	—	—	—	—	B-I (Y=20.6)	80	C-III (Z=7.8)	20	—	—	0.21	30	118
比較例 4-3	—	—	—	—	B-I (Y=20.6)	80	C-VI (Z=2.9)	20	—	—	0.25	55	105
実施例 4-1	A-VI (X=7.3)	20	—	—	B-III (Y=15.3)	80	—	—	—	—	0.22	52	120
実施例 4-2	A-VI (X=7.3)	30	—	—	B-I (Y=20.6)	55	C-III (Z=7.8)	15	—	—	0.21	68	118
実施例 4-3	A-I (X=9.3)	10	A-II (X=3.2)	20	B-I (Y=20.6)	60	C-III (Z=7.8)	10	—	—	0.22	59	120
実施例 4-4	A-VI (X=7.3)	15	A-IV (X=13.9)	5	B-I (Y=20.6)	85	C-III (Z=7.8)	10	C-IV (Z=6.0)	5	0.21	63	117

[0076] The example 1-1 of a comparison shows copolymer mixture (A) independent standard viscosity. The example 1-1 to 1-4 of a comparison shows that viscosity does not fully fall even if the number of ethylene oxide average addition mols uses together 50 or more copolymers (C) into copolymer mixture (A).

[0077] An example 1-1 to 1-4, the example 2-1 to 3-4 of a comparison, and an example 2-1 to 3-4 show that viscosity falls greatly, when the number of ethylene oxide average addition mols uses together less than 50 copolymer (B) into copolymer mixture (A).

[0078] Even if distributed holdout is not fully improved from the example 4-1 to 4-3 of a comparison even if it uses a copolymer (C) together to a copolymer (B), or distributed holdout is improved, it turns out that viscosity increases.

[0079] An example 4-1 to 4-5 shows copolymer being mixture (A) and that dispersibility and holdout are improvable at the system which made the copolymer (B) the subject, without changing viscosity not much, when a copolymer (C) is further used together.

[Translation done.]